

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2003/006838



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0000053680	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/006838	International filing date (day/month/year) 27 June 2003 (27.06.2003)	Priority date (day/month/year) 03 July 2002 (03.07.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 11/08		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 25 November 2003 (25.11.2003)	Date of completion of this report 03 May 2004 (03.05.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/006838

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-10, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-7, filed with the letter of 13 February 2004 (13.02.2004),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1 DE 199 57 173
D2 WO 99 25 668
D3 DE 199 22 038.

Documents D1 and D2 are cited in the application.

1. Amendments

Claims 3 and 4 were reworded insofar as the references to individual WO documents were replaced with the wording of the claims concerned (claim 1 in the case of WO 01 37 989 and claim 7 in the case of WO 95 14 647). These corrections do not go beyond the subject matter of the international application as filed and therefore meet the requirement of PCT Article 34(2)(b).

2. Novelty

Methods for the oligomerization of alkenes in the presence of a solid sulphur and nickel catalyst are known from documents D1-D3, wherein the reaction can be carried out in either a tube reactor or a reactor cascade (D1, page 4, lines 20-3 and examples; D2, page 5, lines 35-47, and page 6, line 22, to page 7, line 8, and page 8, line 10, to

page 9, line 2; D3). In document D1 the molar ratio of S/Ni is 0.25-0.38. In document D3 the catalyst volume is distributed among the reaction zones in such a way that the temperature variations occurring in the individual reaction zones are as uniformly high as possible.

Since the prior art documents D1 to D3 offer nothing to suggest different molar S/Ni ratios in the different (at least two) reaction zones, claims 1 to 7 must be considered novel.

3. Inventive step

The method known from the closest prior art document, D1, differs from the present method in that the molar S/Ni ratio is the same in both reaction zones and less than 0.5. The object of the present application is to provide a further method for the oligomerization of an alkene stream in a solid sulphur and nickel catalyst by means of an improved catalyst bed. As a solution the applicant proposes the method according to claim 1, which is characterized by a fixed catalyst bed divided into two or more adjacent catalyst zones, each catalyst zone being characterized by a defined molar S/Ni ratio, with the first zone having a ratio of less than 0.5 and the second or last one a ratio of more than 0.5,

The advantages of the method according to the invention are shown in the examples, that is a high alkene conversion rate with a low degree of branching (page 6, lines 11-19; page 8, lines 34-45 and table 3). Comparative examples 1 and 3 of table 3 illustrate the method according to document D1. The conversion rates are accordingly poorer than those obtained with the present method. Consequently, the method according to claims 1 to

7 involves an inventive step.

3. Certain defects in the international application
Certain observations on the international
application

The phrase "hereby full reference is made in this regard" should be deleted from the description (PCT Examination Guidelines, paragraph II-4.18).

REPLACED BY
ART 24 AMOT

We claim:

1. A process for oligomerizing an alkene stream over a solid catalyst comprising sulfur and nickel, wherein the oligomerization is carried out in two or more successive catalyst zones and the molar ratio of sulfur to nickel in the first catalyst zone is less than 0.5 and that in the last catalyst zone is 0.5 or more and, in the case of further catalyst zones between the first and last catalyst zones, the molar ratio of sulfur to nickel in each catalyst zone is not less than that in the immediately preceding catalyst zone, based on the main flow direction of the feed stream.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the molar ratio of sulfur to nickel in the first catalyst zone is less than 0.4 and that in the last catalyst zone is more than 0.6.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein a catalyst as described in WO-A 01/37989 is used.
4. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein a catalyst as described in WO-A 95/14647 is used.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the alkene stream used is a mixture of alkenes and alkanes having from 2 to 6 carbon atoms.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the alkene stream used is a mixture of butenes and butanes.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the alkenes of the alkene stream are reacted to an extent of from 65 to 99% in the first catalyst zone and the alkenes remaining unreacted after this first catalyst zone are reacted to an extent of from 10 to 99% in the remaining catalyst zones.

40

45

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT
(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 04 MAY 2004

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000053680	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/06838	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 27.06.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 03.07.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C11/08, C07C11/08		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 25.11.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 03.05.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Seelmann, M Tel. +49 89 2399-8335 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-10 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-7 eingegangen am 13.02.2004 mit Schreiben vom 12.02.2004

Zeichnungen, Blätter

1/1 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/06838

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|-------------------|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-7 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-7 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche 1-7 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung.

D1 DE 199 57 173

D2 WO 99 25 668

D3 DE 199 22 038

D1 und **D2** sind in der Anmeldung zitiert.

1. Änderungen

Ansprüche 3 und 4 wurden reformuliert, indem die Bezugnahme auf einzelne WO-Dokumente durch den Wortlaut der betreffenden Ansprüche (Anspruch 1 im Falle von WO 01 37 989 und Anspruch 7 im Falle von WO 95 14 647) ersetzt wurde. Diese Korrekturen stellen keine Erweiterung des Gegenstandes der internationalen Anmeldung zum Anmeldezeitpunkt dar und erfüllen damit das in Artikel 34 (2) b) PCT genannte Kriterium.

2. Neuheit

Verfahren zur Oligomesierung von Alkenen in Gegenwart eines festen Schwefel und Nickel Katalysators sind aus **D1-D3** bekannt, wo die Reaktion entweder in einem Rohrreaktor oder einer Reaktorkaskade durchgeführt werden kann (**D1**, Seite 4, Zeilen 20-3 und Beispiele; **D2**, Seite 5, Zeilen 35-47 und Seite 6, Zeile 22- Seite 7, Zeile 8 und Seite 8, Zeile 10- Seite 9, Zeile 2; **D3**). Das molare Verhältnis von S/Ni liegt zwischen 0.25-0.38 in **D1**. In **D3** wird das Katalysatorvolumen auf die Reaktionszonen so verteilt, daß die in den einzelnen Reaktionszonen auftretenden Temperaturlösungen möglichst gleich hoch sind.

Da kein Hinweis auf unterschiedliche molare S/Ni Verhältnisse in den verschiedenen Reaktionszonen (mindestens zwei) im Stand der Technik **D1-D3** gegeben wurden, ist Neuheit für die Ansprüche 1 bis 7 anzuerkennen.

3. Erfinderische Tätigkeit

Das nächstliegende Verfahren aus **D1** unterscheidet sich von dem vorliegenden Verfahren dadurch, daß das molare S/Ni Verhältnis in beiden Reaktionszonen gleich ist und unter 0.5 liegt. Die vorliegende Aufgabe besteht darin, ein weiteres Verfahren zur Oligomerisierung

eines Alkenstromes an einem festen Schwefel und Nickel enthaltenden Katalysator mittels eines verbesserten Katalysatorbettes bereitzustellen. Als Lösung bietet der Anmelder das Verfahren gemäß des Anspruchs 1, das durch ein in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgende Katalysatorzonen unterteiltes Katalysatorfestbett gekennzeichnet ist, wobei jede Katalysatorzone mit einem bestimmten molaren S/Ni Verhältnis charakterisiert wird: die erste unterhalb 0.5 und die zweite oder letzte oberhalb 0.5.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahren sind in den Beispielen gezeigt, *i.e.* hoher Alken Umsatz bei niedrigem Verzweigungsgrad (Seite 6, Zeilen 11-19; Seite 8, Zeilen 34-45 und Tabelle 3). Vergleichbeispiele 1 und 3 aus Tabelle 3 illustrieren das Verfahren gemäß D1. Die Umsätze sind dementsprechend schlechter als diejenige aus dem vorliegenden Verfahren. Daher beruht das Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 7 auf einer erfinderischen Tätigkeit.

3. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung.
Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Der verwendete Ausdruck "hiermit diesbezüglich vollinhaltlich Bezug genommen wird" sollte aus der Beschreibung gestrichen werden (Richtlinien CII-4.18 PCT).

Geänderte Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung eines Alkenstromes an einem festen, Schwefel und Nickel enthaltenden Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oligomerisierung in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgenden Katalysatorzonen vornimmt, wobei das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,5 und in der letzten Katalysatorzone 0,5 oder mehr als 0,5 beträgt und im Falle weiterer Katalysatorzonen zwischen der ersten und der letzten Katalysatorzone das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel dasjenige der jeweils vorangehenden Katalysatorzone, bezogen auf die Hauptrichtung des Einsatzstoffstromes, nicht unterschreitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,4 und in der letzten Katalysatorzone mehr als 0,6 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator, erhältlich nach einem Verfahren bei dem man Aluminiumoxid mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt, und zwar gleichzeitig oder zuerst mit der Nickelverbindung und danach mit der Schwefelverbindung, und den so erhaltenen Katalysator anschließend trocknet und calciniert und auf diese Weise im fertigen Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0,25 : 1 bis 0,38 : 1 einstellt, verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator, bestehend im wesentlichen aus Nickeloxid, Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid mit einem Gehalt, nach Abzug des Glühverlustes nach Temperung bei 900°C, an Nickeloxid, berechnet als NiO, von 10 bis 70 Gew.-%, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid 20 bis 40 Gew.-% Siliciumdioxid und 0,01 bis 1 Gew.-% eines Alkalimetalloxids, mit der Maßgabe, dass sich die Anteile der einzelnen Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzen, erhältlich durch Fällung einer Aluminium-freien oder ein gelöstes Aluminiumsalz enthaltenden Nickelsalzlösung bei einem pH-Wert von 5 bis 9 durch Zugabe dieser Nickelsalzlösung zu einer Alkaliwasserglaslösung, die festes Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid enthält, Trocknung und Temperung des erhaltenen Präzipitats bei 350 bis 650°C, verwendet.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkenstrom ein Gemisch aus Alkenen und Alkanen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkenstrom ein Gemisch aus Butenen und Butanen einsetzt.
- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkene des Alkenstromes in der ersten Katalysatorzone zu 65 bis 99, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99 % umsetzt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.